

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 02 MAR 2001

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 1月24日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-013786

出 願 人
Applicant (s):

三井化学株式会社

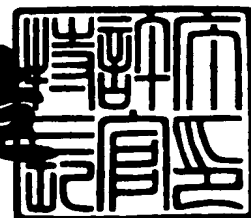
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED IN ACCORDANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 2月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3006207

【書類名】 特許願
【整理番号】 38000003
【提出日】 平成12年 1月24日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01L 33/00
C08L 75/04

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井化学株式会社内

【氏名】 山田 国博

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井化学株式会社内

【氏名】 伊藤 尚登

【発明者】

【氏名】 鳥巢 正昭

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代表者】 中四 宏幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005278

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 発光素子の封止材

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イソシアナート化合物と、ポリオールとを加熱して反応する事から得られる発光素子の封止材。

【請求項2】 イソシアナート化合物が、脂肪族および／または脂環式ポリイソシアナート化合物からなる請求項1記載の発光素子の封止材。

【請求項3】 イソシアナート化合物が、2，5-および／または2，6-ジイソシアナトメチルビスクロ〔2，2，1〕ヘプタン混合物からなる請求項1記載の発光素子の封止材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、発光ダイオード（以下LEDと略す）などの発光素子の封止材に関する。

【0002】

【従来技術】

いられており、エポキシ樹脂と硬化剤と硬化促進材と離型剤を含有するエポキシ樹脂組成物を用いてトランスファー成形等により比較的簡単に形成されることができる。例えば、特開平11-43586記載のエポキシ樹脂組成物は、比較的着色の少ない、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールS型等のエポキシ樹脂、あるいはオルトクレゾール、フェノール等のノボラック型エポキシ樹脂、および脂環式系エポキシ樹脂等が例示され、硬化剤としては、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸、無水テトラヒドロフタル酸等の酸無水物、あるいはフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン等とホルムアルデヒド等とを縮合反応させて得られるノボラック型樹脂、この他にアミン系の硬化剤等を用いた半導体素子封止用エポキシ樹脂組成物が開発されてきた。

【0003】

一方、光ファイバー用コーティング剤として開発されたてきた、特開平5-32749号公報記載のウレタン（メタ）アクリレート、これを用いた樹脂組成物および硬化物もLED用封止剤等に使用することができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、一般にLEDの発光素子の封止材料として用いられるエポキシ樹脂は熱または光による着色があり、光透過率が低下しLEDの性能低下させること、表面実装型LEDを封止する際に表面が硬化しない等の問題点があった。

【0005】

また、ウレタン（メタ）アクリレートを用いたい樹脂組成物では、フッ素含有（メタ）アクリル酸エステルを一旦製造し、その後ポリオールと有機ポリイソシアナートとフッ素含有（メタ）アクリル酸エステルとを反応させることにより得られ、且つ高価であるため、LED用封止材としては工業的に不利である。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らはこれらの課題を解決するために、鋭意検討した結果、熱硬化性ポリウレタン樹脂を用いて比較的容易にLEDの発光素子を封止することができ、硬化性が良好であり、着色が少なく、且つ安価な樹脂であることを見だし、本発明に到達した。

【0007】

すなわち、本発明は、以下のものである。

- 1) イソシアナート化合物と、ポリオールとを加熱して反応する事から得られる発光素子の封止材。
- 2) イソシアナート化合物が、脂肪族および／または脂環式ポリイソシアナート化合物からなる請求項1記載の発光素子の封止材。
- 3) イソシアナート化合物が、2, 5-および／または2, 6-ジイソシアナトメチルピシクロ[2. 2. 1]ヘプタン混合物からなる請求項1記載の発光素子

の封止材。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明におけるイソシアナート化合物は、ヘキサメチレンジイソシアナート（HDI）、1-イソシアナト-3, 3, 5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン（IPDI）、キシリレンジイソシアナート（XDI）、2, 5-および/または2, 6-ジイソシアナトメチルピシクロ[2. 2. 1]ヘプタン（NBDI）、水添キシリレンジイソシアナート（水添XDI）、水添ジフェニルメタンジイソシアナート（水添MDI）、トリシクロドデカンジイソシアナート（TCDI）、およびその誘導体例えば、ヌレート、アロフェネート、アダクト、ウレトジオン等の脂肪族および/または脂環族のポリイソシアナート化合物である。好ましくは、ピシクロ環を有するヘプタンであり、例えば、特開平3-220167に記載の酢酸イソアミルとオルトジクロルベンゼンの混合溶媒を用い、2, 5-および/または2, 6-ジアミノメチルピシクロ[2. 2. 1]ヘプタンと塩酸ガスで2, 5-および/または2, 6-ジアミノメチルピシクロ[2. 2. 1]ヘプタンの塩酸塩を得、16不活性ガスを吹き込み系内のホスゲンを除去、その後溶媒を除き、減圧下精留する方法等で製造される。

【0009】

本発明におけるポリオールは、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオールおよび1, 3-ヒドロキシベンゼン、1, 3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、等のジオール類、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3-ヘキサジオール、1, 4-ヘキサジオール

ール、1, 2, 6-ヘキサントリオールおよびこれらのプロピレンオキサイド、エチレンオキサイド付加物等のトリオール類、ペンタエリスリトールおよびこれらプロピレン、エチレンオキサイド付加物、またはポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、およびポリアクリルポリオール等のポリオール類、イノシトール、キシリトール、ソルビトール、果糖、グルコース等の糖類が挙げられる。これらのポリオールは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0010】

本発明に係る発光素子封止材は、ポリイソシアナートまたはその誘導体とポリオールとを加熱して反応させて得られた物であれば特に限定されないが、ポリイソシアナートとポリオールの量は、 $\text{NCO基}/\text{OH基}=0.8\sim 1.2$ になるようにするのが好ましく、 $\text{NCO基}/\text{OH基}=0.9\sim 1.1$ になるようにするのがより好ましい。反応はイソシアナート化合物中にポリオールを加えて混合するのが好ましく、相溶することがより好ましい。また、ポリオールを2種以上併用

好ましく、相溶することがより好ましい。触媒は使用しても、使用しなくてもよいが、使用する場合はウレタン化触媒であれば特に限定はないが、有機金属系触媒が好ましく、有機スズ系触媒がより好ましい。触媒を使用する場合の触媒使用量は、イソシアナート化合物に対して、 $0.001\sim 5$ 重量%が好ましくは $0.01\sim 2$ 重量%であるが、LED用としては触媒なしが好ましい。成形温度は $40\sim 220^\circ\text{C}$ が好ましく、 $60\sim 180^\circ\text{C}$ がより好ましい。成形時間は、1分～10時間が好ましく、1時間～7時間がより好ましい。更に $60\sim 180^\circ\text{C}$ で1時間～12時間アフターキュアすることが好ましい。

【0011】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。尚、GPC測定にはカラムShodex AD-8025Sを用い、移動相にN, N-ジメチルホルムアミドを使用し測定した。

【0012】

実施例1

2, 5-および/または2, 6-ジイソシアナトメチルピシクロ [2, 2, 1] ヘプタンの混合物 (以下NBDIと略す) 206.2 g (1モル) を25℃で攪拌しながら、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール146.2 g (1モル) を仕込み10分間攪拌混合して均一に溶解させた後、この均一溶液を金型に移液し、不活性ガス雰囲気下100℃で5時間反応させ150℃で3時間アフターキュアの処理を行い無色透明なポリウレタン樹脂を得た。図1、および図2に得られたポリウレタン樹脂のIRチャート、およびGPCチャートを示した。

【0013】

実施例2

2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール131.6 g (0.9モル) を25℃にて攪拌しながら、グリセリン6.1 g (0.066モル) を混合し、溶液 (A液と略す) 137.7 gを得た。NBDI 206.2 g (1モル) を25℃に攪後、実施例1同様に100℃で5時間反応させ150℃で3時間アフターキュアの処理を行い無色透明なポリウレタン樹脂を得た。

【0014】

実施例3

にて攪拌しながら、1, 4-ヘキサンジオール11.6 g (0.1モル) を混合し、溶液 (B液と略す) 143.2 gを得た。NBDI 206.2 g (1モル) を25℃で攪拌しながら、B液143.2 gを仕込み10分間攪拌混合して均一に溶解させた後、実施例1同様に100℃で5時間反応させ150℃で3時間アフターキュアの処理を行い無色透明なポリウレタン樹脂を得た。

【0015】

実施例4

NBDI 206.2 g (1モル) を25℃で攪拌しながら、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール146.2 g (1モル) を仕込み10分間攪拌混合して均一に溶解させた溶液を用い、100℃で5時間反応させ、150℃で3時間アフターキュアの処理を行い、ランプ型LEDの発光素子を成形させて青色発色の

LEDチップを制作した。

【0016】

比較例1

実施例4で作られたランプ型LEDチップ、および市販されているエポキシ樹脂ビスフェノール系で発光素子を封止した青色発色のランプ型LEDを用い、温度25℃、湿度50%の恒温室内で電流50mAで1000時間連続通電させたところ、実施例4で作られたランプ型LEDには着色なく、市販されているランプタイプLEDは発光素子部分が黄変した。

【0017】

【発明の効果】

本発明によれば、イソシアナート化合物と、脂肪族および／または脂環族ポリオールとを加熱して反応して得られる樹脂で、比較的簡単に発光素子を封止でき着色が少なく、硬化性が良く、且つ安価なLED封止材を提供することが出

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例1の方法で得た無色透明なポリウレタン樹脂のIRチャートである。

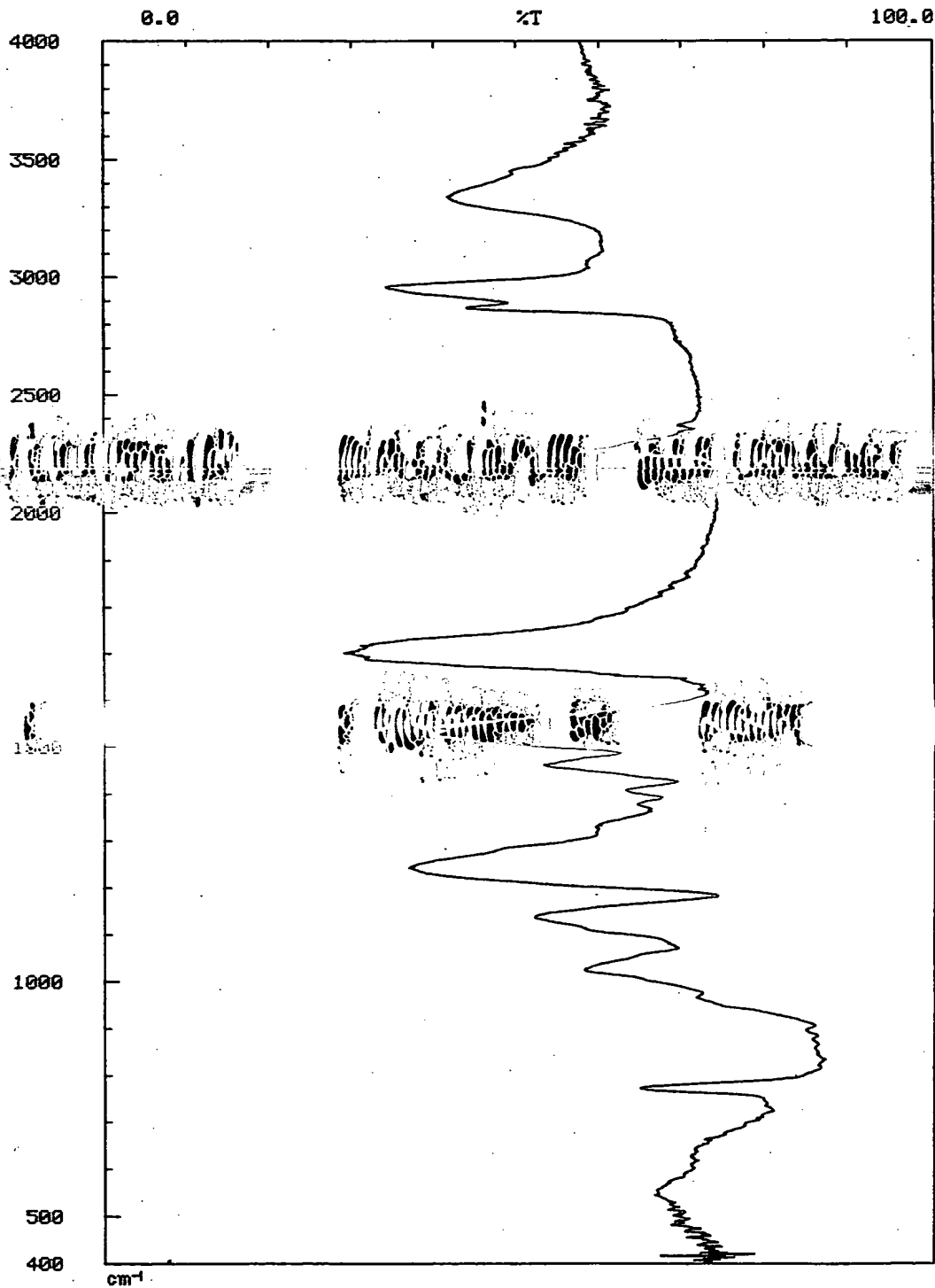
【図2】

実施例1の方法で得た無色透明なポリウレタン樹脂のGPCチャートである。

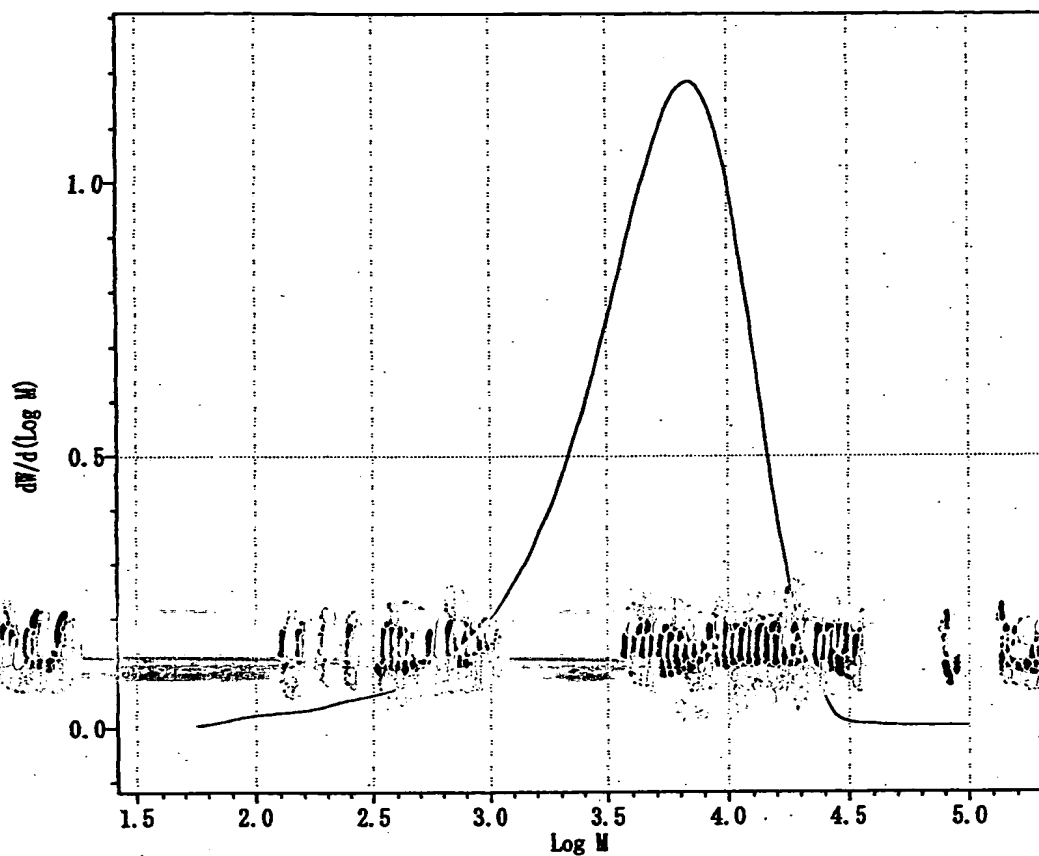
【書類名】

図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 硬化性が良好であり、着色が少なく、且つ安価な発光素子の封止材の提供。

【解決手段】 2, 5-および/または2, 6-ジイソシアナトメチルピシクロ [2, 2, -1]-ヘプタン混合物とポリオールとを加熱して反応する事から得られる発光素子の封止材。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日 1997年10月 1日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
氏 名 三井化学株式会社